

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-290650

(43)Date of publication of application : 26.10.1999

(51)Int.Cl.

B01D 53/64
B01D 53/14
B01D 53/18
C01B 13/10

(21)Application number : 10-093214

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 06.04.1998

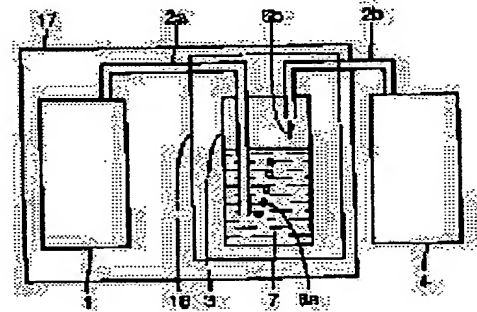
(72)Inventor : KOBAYASHI JUNJI
FUJINO NAOHIKO
HIRANO NORIKO
MIYAMOTO MAKOTO
NAKAGAWA MITSUO

(54) APPARATUS AND METHOD FOR REMOVING IMPURITY IN GAS AND APPARATUS AND METHOD FOR PRODUCING HIGHLY PURE GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently remove metallic impurities in a gas such as an ozone gas and obtain a gas with high cleanliness by installing a container containing an aqueous acidic solution and supplying a gas containing metallic impurities into the aqueous acidic solution and, at the same time, releasing the gas as bubbles to the aqueous acidic solution.

SOLUTION: An ozone generating apparatus 17 comprises an ozone generating part 1 and an impurity removing part 18 and the ozone generating part 1 generates an ozone gas. The impurity removing part 18 comprises an impinger 3, which is a container, an acidic ultra pure water 7 contained in the impinger 3, and a pipe 2a for supplying the ozone gas generated in the ozone generating part 1 to the acidic ultra pure water 7. The contact surface area of the ozone gas 6a and the acidic ultra pure water 7 is made wide by supplying the ozone gas 6a containing metallic impurities as bubbles to the acidic ultra pure water 7, so that the metallic impurities of the ozone gas 6a are efficiently dissolved in the acidic ultra pure water 7 and an ozone gas 6b with high cleanliness is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-290650

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.⁸
B 0 1 D 53/64
53/14
53/18
C 0 1 B 13/10

識別記号

1 0 2

F I

B 0 1 D 53/34 1 3 6 Z
53/14 1 0 2
53/18 A
C 0 1 B 13/10 Z

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-93214
(22) 出願日 平成10年(1998)4月6日

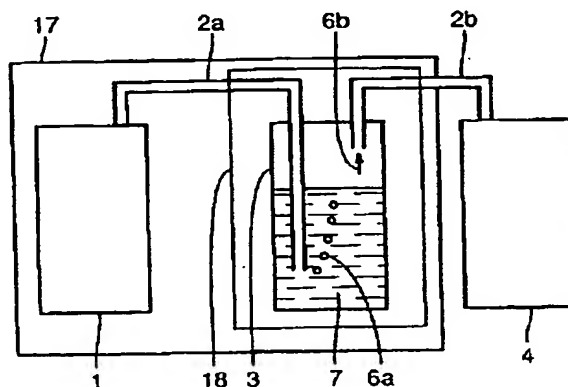
(71) 出願人 000006013
三菱電機株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
(72) 発明者 小林 淳二
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内
(72) 発明者 藤野 直彦
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内
(72) 発明者 平野 則子
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内
(74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外3名)
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気体中の不純物除去装置および除去方法ならびに高純度気体の製造装置および製造方法

(57) 【要約】

【課題】 オゾンガスなどの気体中の金属系不純物を有効に除去し、清浄度の高い気体を得ることが可能な不純物除去装置および除去方法ならびに高純度の気体の製造装置および製造方法を提供する。

【解決手段】 酸性水溶液7を保持する第1の容器3に、気体発生部1から供給される気体を第1の供給管2aにより供給する。供給された気体6aは酸性水溶液7の中に気泡として放出される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸性水溶液を保持する第 1 の容器と、
前記第 1 の容器の前記酸性水溶液中に金属系不純物を含む気体を供給する第 1 の供給管と、
前記第 1 の容器の前記酸性水溶液中に前記気体を気泡として放出させる第 1 の放出部材とを備える、気体中の不純物除去装置。

【請求項 2】 前記気体がオゾンガスである、請求項 1 に記載の気体中の不純物除去装置。

【請求項 3】 前記酸性水溶液は、酸を溶解した超純水である、請求項 1 または 2 に記載の気体中の不純物除去装置。

【請求項 4】 酸性水溶液を保持する第 2 の容器と、
前記第 2 の容器の前記酸性水溶液中に前記第 1 の容器から排出される前記気体を供給する第 2 の供給管と、
前記第 2 の容器の前記酸性水溶液中に前記気体を気泡として放出させる第 2 の放出部材とをさらに備える、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の気体中の不純物除去装置。

【請求項 5】 酸を溶解することが可能な水溶液を保持する第 2 の容器と、前記第 2 の容器の前記水溶液中に前記第 1 の容器から排出される前記気体を供給する第 2 の供給管と、
前記第 2 の容器の前記水溶液中に前記気体を気泡として放出させる第 2 の放出部材とをさらに備える、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の気体中の不純物除去装置。

【請求項 6】 前記第 1 または第 2 の容器から排出された気体から、気化した前記酸性水溶液もしくは前記水溶液を除去する手段をさらに備える、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の気体中の不純物除去装置。

【請求項 7】 前記気化した前記酸性水溶液もしくは前記水溶液を除去する手段は、
前記排出された気体を保持するための保持容器と、
前記排出された気体を前記保持容器に供給する第 3 の供給管と、
前記保持容器の温度を、前記酸性水溶液の凝固温度と前記水溶液の凝固温度とのいずれか低い温度以下、かつ、前記気体の液化温度以上、にする温度調節部材とを含む、請求項 6 に記載の気体中の不純物除去装置。

【請求項 8】 前記気化した前記酸性水溶液もしくは前記水溶液を除去する手段は、
前記酸性水溶液もしくは前記水溶液を吸着する吸着部材と、
前記吸着部材を保持する容器と、
前記容器の前記吸着部材に前記排出された気体を供給する第 4 の供給管とを備える、請求項 6 に記載の気体中の不純物除去装置。

【請求項 9】 前記吸着部材が活性炭である、請求項 8 に記載の気体中の不純物除去装置。

【請求項 10】 金属を溶解することが可能な有機溶剤

を保持する第 1 の容器と、
前記第 1 の容器の前記有機溶剤中に金属系不純物を含む気体を供給する第 1 の供給管と、
前記第 1 の容器の前記有機溶剤中に前記気体を気泡として放出させる第 1 の放出部材とを備える、気体中の不純物除去装置。

【請求項 11】 酸性水溶液中に金属系不純物を含む気体を供給する工程と、
前記酸性水溶液中に前記気体を気泡として放出させる工程とを備える、気体中の不純物除去方法。

【請求項 12】 前記気体がオゾンガスである、請求項 11 に記載の気体中の不純物除去方法。

【請求項 13】 気体発生部と、
酸性水溶液を保持する容器と、
前記容器の前記酸性水溶液中に前記気体発生部において発生させた気体を供給する供給管と、
前記容器の前記酸性水溶液中に前記気体を気泡として放出させる放出部材とを備える、高純度気体の製造装置。

【請求項 14】 前記気体がオゾンガスである、請求項 13 に記載の高純度気体の製造装置。

【請求項 15】 気体を発生させる工程と、
酸性水溶液中に前記気体を供給する工程と、
前記酸性水溶液中に前記気体を気泡として放出させる工程とを備える、高純度気体の製造方法。

【請求項 16】 前記気体がオゾンガスである、請求項 15 に記載の高純度気体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、気体中の不純物除去装置および除去方法ならびにこの除去装置および除去方法を用いた高純度気体の製造装置および製造方法に関し、より特定的には、気体中の金属系不純物を除去することが可能な気体中の不純物除去装置および除去方法ならびにこの気体中の不純物除去方法を用いた高純度気体の製造装置および製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】LSI (Large Scale Integration) などの半導体装置は、近年ますます高集積化、微細化が進んできている。そして、その製造工程数も数百工程に上り、製造工期も数ヶ月という長い期間を要するようになってきている。

【0003】このような多数の製造工程を実施する間に、半製品である半導体ウェハはその工程の間の搬送時に付着する異物や、シリコン膜などの成膜工程において用いられるガスに含まれる異物、あるいは作業者が介在することに起因して発生する異物などが付着することにより汚染される。このような半導体ウェハの異物による汚染は、半導体ウェハ上に形成される半導体素子における短絡や断線などの原因となり、結果として半導体装置

の歩留りを低下させる原因となる。そのため、半導体装置の信頼性および歩留りの向上にはこのような製造工程における半導体ウェハの汚染を極力防止することが求められる。このように半導体ウェハの汚染を防止することによって、半導体装置の製造歩留りを向上させるとともに、製造工程の信頼性および再現性を大きく改善することができる。

【0004】そして、半導体ウェハの汚染を防止するためには、半導体装置の製造工程ごとに汚染物質の侵入を防止すること、および半導体ウェハ表面に付着した汚染物質を洗浄等の方法を用いて極力除去することが重要である。

【0005】一方、半導体装置の製造工程においては、成膜工程、半導体ウェハの洗浄工程などに数多くの種類のガスが用いられている。これらのガスについても、上記したように汚染物質の混入を極力抑えるという目的で、各種のペーパーフィルタなどを用いて異物を除去することが従来から行なわれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】近年、半導体装置の高集積化、微細化に伴って、これら半導体装置の製造工程に用いられるガスにおいて許容される汚染物質の濃度はますます低くなってきている。

【0007】しかし、半導体装置の製造工程において用いられる腐食性ガス、たとえばレジストの除去や半導体ウェハの洗浄に用いられるオゾンガスは、これらのガスの配管に多用されるステンレスなどを腐食させるため、その結果としてオゾンガス中に汚染物質である金属などの腐食生成物（金属系不純物）が混入するという問題があった。

【0008】また、特にオゾンガスにおいては、これらの金属系不純物がオゾンの自己分解を促進し、オゾンのガス中濃度が低下するという問題も発生していた。（このようなオゾンガスの特性については、「PPM」（日本工業新聞社発行）1996年12月号、pp. 23-31に詳細に記載されている。）また、オゾンガスは空気あるいは酸素ガス中の無声放電や沿面放電を用いるオゾンガス発生装置により製造されるが、このオゾンガス発生装置の放電板にはアルミナ合金などが用いられる。そして、この放電板自体がオゾンガスを発生させる放電工程において侵食され、その結果、オゾンガス中に放電板の構成材料であるアルミナ合金などが不純物として混入していた。なお、従来のオゾンガス発生装置としては、たとえば特開平8-12304号公報に開示されている。

【0009】このような金属系不純物が混入したオゾンガスは、レジストの除去工程や半導体ウェハの洗浄工程において使用されることにより、半導体ウェハの汚染の原因となり、半導体素子の不良の増加および歩留りの低下の大きな要因となっていた。

【0010】本発明は上記のような課題を解決するためになされたものであり、本発明の1つの目的は、オゾンガスなどの気体中の金属系不純物を除去し、不純物が少なく、高い清浄度を有する気体を得ることが可能な不純物除去装置を提供することである。

【0011】本発明のもう1つの目的は、オゾンガスなどの気体中の金属系不純物を除去し、高い清浄度を有する気体を得ることが可能な不純物除去方法を提供することである。

10 【0012】本発明のもう1つの目的は、オゾンガスなどの気体中の金属系不純物を除去し、高い清浄度を有する気体を製造することが可能な高清浄度気体の製造装置を提供することである。

【0013】本発明のもう1つの目的は、オゾンガスなどの気体中の金属系不純物を除去し、高い清浄度を有する気体を製造することが可能な高清浄度気体の製造方法を提供することである。

【0014】

20 【課題を解決するための手段】請求項1における気体中の不純物除去装置は、第1の容器と、第1の供給管と、第1の放出部材とを備える。第1の容器は、酸性水溶液を保持している。第1の供給管は、第1の容器の酸性水溶液中に金属系不純物を含む気体を供給する。第1の放出部材は、第1の容器中の酸性水溶液中に気体を気泡として放出させる。

30 【0015】このため、請求項1に記載の発明では、酸性水溶液に気体に含まれる金属系不純物を溶解させることができるので、気体から金属系不純物を簡単に除去し、高清浄度の気体を得ることができる。これにより、この装置を半導体製造工程に用いられる各種ガスに適用すれば、これらの気体中の金属系不純物を簡単に除去できるので、気体中の金属系不純物による半導体ウェハの汚染を容易に防止することができる。

【0016】また、気体を気泡として酸性水溶液中に放出させる第1の放出部材を備えているので、気体と酸性水溶液の接触面積を大きくすることができ、これにより、気体中の金属系不純物が酸性水溶液に溶解することを促進することができる。この結果、気体中の金属系不純物をより有効に除去することができる。

40 【0017】また、水溶液としては、不純物除去の対象とする気体が溶解しないものが好ましいが、ある程度気体が溶解するものを用いてもよい。これは水溶液中の気体成分の濃度が使用に伴い飽和してくるため、このような飽和状態となった後は、上記気体が水溶液に溶解することが不純物除去に悪影響を及ぼすことは無いためである。

【0018】請求項2における気体中の不純物除去装置は、請求項1の構成において、気体がオゾンガスである。

50 【0019】このため、請求項2に記載の発明では、オ

ゾンガスの腐食性が強いためにオゾンガス用の配管がオゾンガスにより腐食されることにより発生する金属系不純物や、オゾンガスの製造工程において用いる電極が腐食されることにより発生する金属系不純物が他のガスよりも特に大きな問題となっているオゾンガスにおいて、これらの金属系不純物を有効に除去できるので、より顕著な効果を示す。

【0020】請求項3における気体中の不純物除去装置は、請求項1または2の構成において、酸性水溶液が酸を溶解した超純水である。

【0021】このため、請求項3に記載の発明では、超純水を用いることにより酸性水溶液中に始めから存在する不純物の量を低減し、気体にこれらの酸性水溶液中の不純物が取込まれることによる気体の不純物濃度の上昇を防止できる。これにより、より高純度の気体を得ることができる。

【0022】また、超純水を用いることで、酸性水溶液における金属系不純物を構成する金属の当初からの溶解量を通常の水よりも低減することができる。このため、通常の水を用いる場合よりも、酸性水溶液において、溶解可能な金属系不純物の量を増大させることができる。この結果、より有効に金属系不純物を気体から除去することができる。

【0023】請求項4における気体中の不純物除去装置は、請求項1～3のいずれか1項の構成において、第2の容器と、第2の供給管と、第2の放出部材とをさらに備える。第2の容器は酸性水溶液を保持する。第2の供給管は、第2の容器の酸性水溶液中に第1の容器から排出される気体を供給する。第2の放出部材は、第2の容器の酸性水溶液中に気体を気泡として放出する。

【0024】このため、請求項4に記載の発明では、気体から酸性水溶液へ不純物が溶解されることにより金属系不純物が除去される回数を増やすことができる。この結果、気体から金属系不純物をより多く除去ことができ、さらに不純物の少ない高純度の気体を得ることができる。

【0025】また、第1の容器において酸性水溶液中に取込まれた金属系不純物が気体中に再飛散しても、第2の容器においてこれらの金属系不純物を気体から除去することが可能となる。

【0026】請求項5における気体中の不純物除去装置は、請求項1～3のいずれか1項に記載の構成において、第2の容器と、第2の供給管と、第2の放出部材とをさらに備える。第2の容器は、酸を溶解することが可能な水溶液を保持する。第2の供給管は、第2の容器の水溶液中に第1の容器から排出される気体を供給する。第2の放出部材は、第2の容器の水溶液中に気体を気泡として放出する。

【0027】このため、請求項5に記載の発明では、第1の容器において酸性水溶液から酸が気化し、気体中含

有されている場合でも、第2の容器においてこの酸を水溶液に溶解することによって気体から分離できる。この結果、気体の酸による汚染を防止できる。これにより、より高純度の気体を得ることができる。

【0028】請求項6における気体中の不純物除去装置は、請求項1～5のいずれか1項の構成において、第1または第2の容器から排出された気体から、気化した酸性水溶液もしくは水溶液を除去する手段をさらに備える。

10 【0029】このため、請求項6に記載の発明では、第1もしくは第2の容器において、気化した酸性水溶液もしくは水溶液が気体に含有されることになった場合にも、これらの酸性水溶液もしくは水溶液を気体から除去することができる。この結果、不純物の少ないより高純度な気体を得ることができる。

【0030】請求項7における気体中の不純物除去装置は、請求項6の構成において、気化した酸性水溶液もしくは水溶液を除去する手段が、保持容器と、第3の供給管と、温度調節部材とを含む。保持容器は、排出された気体を保持する。第3の供給管は、第1または第2の容器から排出された気体を保持容器に供給する。温度調節部材は、保持容器の温度を、酸性水溶液の凝固温度と水溶液の凝固温度とのいずれか低い温度以下、かつ、気体の液化温度以上に調節する。

【0031】このため、請求項7に記載の発明では、酸性水溶液および水溶液が保持容器中で凝固する一方、気体は液化しないので、気体から酸性水溶液および水溶液を分離することができる。この結果、より不純物の少ない高純度な気体を得ることができる。

30 【0032】請求項8における気体中の不純物除去装置は、請求項6の構成において、気化した酸性水溶液もしくは水溶液を除去する手段が、吸着部材と、吸着部材を保持する容器と、第4の供給管とを備える。吸着部材は、酸性水溶液もしくは水溶液を吸着する。第4の供給管は、容器に保持された吸着部材に第1または第2の容器から排出された気体を供給する。

【0033】このため、請求項8に記載の発明では、気体中に存在する気化した酸性水溶液および水溶液を吸着部材に吸着させることができる。この結果、気化した酸性水溶液および水溶液を気体から有効に除去でき、不純物の少ない高純度の気体を得ることができる。

40 【0034】請求項9における気体中の不純物除去装置は、請求項8の構成において、吸着部材が活性炭である。

【0035】請求項10における気体中の不純物除去装置は、金属を溶解することが可能な有機溶剤を保持する第1の容器と、第1の供給管と、第1の放出部材とを備える。第1の供給管は、第1の容器の有機溶剤中に金属系不純物を含む気体を供給する。第1の放出部材は、第1の容器の有機溶剤中に気体を気泡として放出させる。

【0036】このため、請求項10に記載の発明では、気体に含まれていた金属系不純物を有機溶剤に溶解させることができるので、気体から金属系不純物を簡単に除去し、高純度の気体を得ることができる。

【0037】請求項11における気体中の不純物除去方法は、まず酸性水溶液中に金属系不純物を含む気体を供給する。酸性水溶液中に気体を気泡として放出させる。

【0038】このため、請求項11に記載の発明では、気体に含まれていた金属系不純物を酸性水溶液に溶解させることができるので、気体から金属系不純物を簡単に除去し、高純度の気体を得ることができる。

【0039】また、気体を気泡として酸性水溶液中に放出するので、気体と酸性水溶液との接触面積を大きくすることができる。これにより、気体から金属系不純物をより有効に除去することができる。

【0040】請求項12における気体中の不純物除去方法は、請求項11の構成において、気体がオゾンガスである。

【0041】このため、請求項12に記載の発明では、オゾンガスの腐食性が強いためにオゾンガス用の配管がオゾンガスにより腐食されることにより発生する金属系不純物や、オゾンガスの製造工程において用いる電極が腐食されることにより発生する金属系不純物が他のガスよりも特に大きな問題となっているオゾンガスにおいて、これらの金属系不純物を有効に除去できるので、より顕著な効果を示す。

【0042】請求項13における高純度気体の製造装置は、気体発生部と、酸性水溶液を保持する容器と、供給管と、放出部材とを備える。供給管は容器の酸性水溶液中に気体発生部において発生した気体を供給する。放出部材は、容器の酸性水溶液中に気体を気泡として放出させる。

【0043】このため、請求項13に記載の発明では、気体発生部において発生した気体に金属系不純物が混入しているような場合にも、酸性水溶液に気体中の金属系不純物を溶解させることができる。このため、気体から金属系不純物を簡単に除去し、高純度の気体を得ることができる。

【0044】また、気体を気泡として酸性水溶液中に放出するので、気体と酸性水溶液との接触面積を大きくすることができる。これにより、気体からより有効に金属系不純物を分離することができる。

【0045】また、請求項13に記載の発明を半導体製造工程に用いられる各種ガスの製造に適用すれば、ガス中の金属系不純物を有効に除去できるので、ガス中の金属系不純物に起因する半導体ウエハの汚染を有効に防止することができる。

【0046】請求項14における高純度気体の製造装置は、請求項13の構成において、気体がオゾンガスである。

【0047】このため、請求項14に記載の発明では、オゾンガスの腐食性が強いためにオゾンガス用の配管がオゾンガスにより腐食されることにより発生する金属系不純物や、オゾンガスの製造工程において用いる電極が腐食されることにより発生する金属系不純物が他のガスよりも特に大きな問題となっているオゾンガスにおいて、これらの金属系不純物を有効に除去できるので、より顕著な効果を示す。

【0048】請求項15における高純度気体の製造方法は、まず気体を発生させる。酸性水溶液中にこの気体を供給する。この酸性水溶液中に気体を気泡として放出させる。

【0049】このため、請求項15に記載の発明では、気体に金属系不純物が混入しているような場合にも、酸性水溶液に気体に含まれる金属系不純物を溶解させることができるので、気体から金属系不純物を簡単に除去し、高純度の気体を容易に得ることができる。

【0050】また、発生させた気体を酸性水溶液中に気泡として放出するので、気体と酸性水溶液との接触面積を大きくすることができる。これにより、気体から金属系不純物を有効に除去することができる。

【0051】請求項16における高純度気体の製造方法は、請求項15の構成において、気体がオゾンガスである。

【0052】このため、請求項16に記載の発明では、オゾンガスの腐食性が強いためにオゾンガス用の配管がオゾンガスにより腐食されることにより発生する金属系不純物や、オゾンガスの製造工程において用いる電極が腐食されることにより発生する金属系不純物が他のガスよりも特に大きな問題となっているオゾンガスにおいて、これらの金属系不純物を有効に除去できるので、より顕著な効果を示す。

【0053】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0054】（実施の形態1）図1は、本発明の実施の形態1によるオゾンガス発生装置を示す模式図である。以下、図1を参照して本発明の実施の形態1によるオゾンガス発生装置を説明する。

【0055】図1を参照して、本発明の実施の形態1によるオゾンガス発生装置17は、オゾン発生部1と不純物除去部18とを備える。オゾン発生部1では、空気中あるいは酸素中において無声放電もしくは沿面放電を発生させることにより、オゾンガスを発生させている。不純物除去部18は、第1の容器であるインビンジャ3と、インビンジャ3の内部に保持され、硝酸、塩酸、硫酸などを含む酸性の超純水7と、オゾン発生部1に接続され、オゾン発生部1において発生したオゾンガスを酸性の超純水7に供給する供給管である配管2aとを含む。インビンジャ3の上部には、オゾンガスをオゾンガ

ス発生装置 17 から外部の半導体装置の製造装置 4 などに供給するための配管 2 b が設置されている。

【0056】このように構成することで、オゾン発生部 1 において発生させたオゾンガス 6 a は、配管 2 a を介してインビンジャ 3 の内部の酸性の超純水 7 に気泡として供給される。

【0057】ここで、オゾン発生部 1 において発生させたオゾンガス 6 a は、オゾン発生部 1 における放電用の電極の構成成分であるアルミナ合金を含む不純物を含有する。さらに、オゾン発生部 1 の配管やバルブなどを構成する金属も、同様に不純物として含有される。また、配管 2 a は通常ステンレス鋼や銅などにより形成されているため、オゾンガス 6 a によって配管 2 a の内壁が部分的に腐食される。そして、この腐食に起因して配管 2 a を構成するステンレス鋼などの成分である鉄、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、銅などが金属系不純物としてオゾンガス 6 a に含有されている。

【0058】そして、このように酸性の超純水 7 に金属系不純物を含むオゾンガス 6 a を気泡として供給することにより、オゾンガス 6 a と酸性の超純水 7 との接触面積を大きくすることで、酸性の超純水 7 にオゾンガス 6 a の中の金属系不純物を有効に溶解させることができる。このため、オゾンガス 6 a から金属系不純物を簡単に除去し、清浄度の高いオゾンガス 6 b を容易に得ることができる。

【0059】また、インビンジャ 3 の内部に保持する水溶液として酸性の超純水を用いているので、この水溶液中に初めから存在する不純物量を低減し、オゾンガス 6 a に水溶液中の不純物が取込まれることにより、オゾンガス 6 b の不純物濃度の上昇を防止できる。これにより、高い清浄度を有するオゾンガス 6 b を得ることができる。

【0060】また、超純水を用いることで、水溶液における金属系不純物を構成する金属の初期溶解量を通常の水より低減することができる。このため、通常の水を用いる場合よりも、インビンジャ 3 に保持される水溶液中において、金属系不純物の初期濃度を低減することができる。これにより、酸性の超純水 7 に溶解可能な金属系不純物の量を通常の水を用いた場合よりも多くすることができる。この結果、より有効にオゾンガス 6 a から金属系不純物を除去することができ、高い清浄度を有するオゾンガス 6 b を得ることができる。

【0061】このようにして清浄度を高めたオゾンガス 6 b は、フッ素樹脂や石英などのオゾンガス 6 b によって腐食される程度の小さい材質からなる配管 2 b によって、半導体装置の製造装置 4 に供給される。この半導体装置の製造装置 4 の例としては、半導体基板のエッチング処理装置や半導体基板の洗浄装置などが挙げられる。

【0062】（実施の形態 2）図 2 は、本発明の実施の

形態 2 によるオゾンガス発生装置の不純物除去部を示した模式図である。図 2 を参照して、以下に本発明の実施の形態 2 によるオゾンガス発生装置の不純物除去部について説明する。

【0063】図 2 を参照して、本発明の実施の形態 2 によるオゾンガス発生装置の不純物除去部は、基本的には図 1 に示した本発明の実施の形態 1 によるオゾンガス発生装置の不純物除去部 18（図 1 参照）と同様の構造を備える。ただし、この図 2 に示した本発明の実施の形態 2 による不純物除去部では、オゾン発生部 1（図 1 参照）から供給されたオゾンガスをインビンジャ 3 内部の酸性の超純水 7 に供給する配管 2 a の先端部に、放出部材としての複数の細かい孔があいている架体 8 が設置されている。

【0064】このように、配管 2 a の先端に細かい孔のあいた架体 8 を設置することで、配管 2 a から酸性の超純水 7 に吹き込まれるオゾンガス 6 a をより細かい泡状にすることができる。これにより、オゾンガス 6 a と酸性の超純水 7 との接触面積を増大させることができる。この結果、オゾンガス 6 a に含まれる金属系不純物をより効率的に酸性の超純水 7 に溶解させることができる。これにより、より清浄度の高いオゾンガス 6 b を得ることができる。

【0065】（実施の形態 3）図 3 は、本発明の実施の形態 3 によるオゾンガス発生装置を示した模式図である。図 3 を参照して、以下に本発明の実施の形態 3 によるオゾンガス発生装置を説明する。

【0066】図 3 を参照して、本発明の実施の形態 3 によるオゾンガス発生装置 17 は、オゾン発生部 1 と不純物除去部 18 とを備える点において、図 1 に示した本発明の実施の形態 1 によるオゾンガス発生装置と同様の構造を備える。しかし、この実施の形態 3 によるオゾンガス発生装置 17 の不純物除去部 18 においては、酸性の超純水 7 を保持するインビンジャ 3 a、3 b が、配管 2 b により直列に連結されている。そして、それぞれのインビンジャ 3 a、3 b の内部構造は、図 2 に示した本発明の実施の形態 2 によるオゾンガス発生装置の不純物除去部と同様の構造を備える。そして、オゾン発生部 1 において発生したオゾンガスは、配管 2 a、インビンジャ 3 a、配管 2 b、インビンジャ 3 b および配管 2 c を介して半導体装置の製造装置 4 に供給される。

【0067】このように、酸性の超純水 7 を保持するインビンジャ 3 a、3 b を直列に連結することにより、インビンジャ 3 a において金属系不純物が除去されたオゾンガス 6 b を、インビンジャ 3 b においてさらに酸性の超純水 7 に接触させることにより、オゾンガス 6 b からより確実に金属系不純物を除去することができる。これにより、金属系不純物の含有量がより少ない、より清浄度の高いオゾンガス 6 c を得ることができる。

【0068】（実施の形態 4）図 4 は、本発明の実施の

形態4によるオゾンガス発生装置を示した模式図である。図4を参照して、以下に本発明の実施の形態4によるオゾンガス発生装置を説明する。

【0069】図4を参照して、本発明の実施の形態4によるオゾンガス発生装置17は、基本的には図3に示した本発明の実施の形態3によるオゾンガス発生装置と同様の構造を備える。ただし、この本発明の実施の形態4によるオゾンガス発生装置17では、不純物除去部18におけるインビンジャ3bに保持されている液体が超純水9である。

【0070】このように、直列に連結されたインビンジャ3a、3bのうち、後段のインビンジャ3bに純水9を保持するので、インビンジャ3aにおいて、オゾンガス6bに酸性の超純水7から硝酸や塩酸などの酸の成分が含有されるといった2次汚染が発生した場合でも、インビンジャ3bにおいて、これらの酸を含んだオゾンガス6bと超純水9とが接触することにより、オゾンガス6bから2次汚染物質である酸を超純水9に取込むことによって除去することができる。これにより、硝酸などの2次汚染物質を含まないより清浄度の高いオゾンガス6cを得ることができる。

【0071】（実施の形態5）図5は、本発明の実施の形態5によるオゾンガス発生装置の模式図である。図5を参照して、以下に本発明の実施の形態5によるオゾンガス発生装置を説明する。

【0072】図5を参照して、本発明の実施の形態5によるオゾンガス発生装置17は、基本的には図4に示した本発明の実施の形態4によるオゾンガス発生装置と同様の構造を備える。ただし、この実施の形態5によるオゾンガス発生装置17では、不純物除去部18において、2段目のインビンジャ3bと配管2cを介して接続するように、保持容器としてのインビンジャ3cが設置されている。インビンジャ3cには、温度調節部材としての冷却装置10が設置されている。このようにインビンジャ3cを冷却装置10により冷却することによって、インビンジャ3bから排出されるオゾンガス6cに超純水9の水蒸気が含まれる場合にも、この水蒸気を除去することができる。

【0073】ここで、オゾンガス6cに水蒸気が含有されている場合には、この水蒸気がオゾンガス6cのオゾンの分解を促進するなどの悪影響を及ぼす。このため、水蒸気を除去することによりオゾンガス6dのオゾン濃度の低下を防止することができる。

【0074】このコールドトラップとして作用するインビンジャ3cにおいて水蒸気が除去されたオゾンガス6dは、配管2dを介して外部の半導体装置の製造装置4に供給される。

【0075】図6は、図5に示したコールドトラップとして作用するインビンジャ3cおよび冷却装置10の具体的な構成例を示した模式図である。

【0076】図6を参照して、インビンジャ3cのまわりには、ドライアイス12を保持する容器11が設置されている。この容器11とドライアイス12とから冷却装置10が構成されている。

【0077】このように、インビンジャ3cを容器11中のドライアイス12により冷却することにより、配管2cから供給されるオゾンガス6cが冷却される。これにより、オゾンガス6cに含まれていた水蒸気がインビンジャ3cの内壁に水滴13として結露し、その後さらに冷却され凝固する。これにより、水蒸気が大幅に除去されたオゾンガス6dを得ることができる。ここで、ドライアイス12の温度は約-78℃であり、オゾンガス6cの液化温度は約-112℃であるため、オゾンガスがインビンジャ3cの内部において液化しトラップされることはない。

【0078】（実施の形態6）図7は、本発明の実施の形態6によるオゾンガス発生装置を示す模式図である。図7を参照して、本発明の実施の形態6によるオゾンガス発生装置を説明する。

【0079】図7を参照して、本発明の実施の形態6によるオゾンガス発生装置17は、基本的には図4に示した本発明の実施の形態4によるオゾンガス発生装置と同様の構造を備える。ただし、この実施の形態6によるオゾンガス発生装置17の不純物除去部18においては、インビンジャ3aおよび3bの内部には、金属系不純物を溶解することが可能な有機溶剤14aおよび14bが保持されている。また、インビンジャ3bから排出されるオゾンガス6fは、配管2cを介して吸着部材としての活性炭16を保持するカラム15に導かれる。ここで、インビンジャ3aおよび3bにおいてオゾンガスが有機溶剤14aおよび14bと接触する際、オゾンガス中から金属系不純物が有機溶剤14aおよび14bに溶解される。一方、オゾンガス6e、6fにはこの有機溶剤14aおよび14bが気化したガスや、さらに、オゾンガスがこれらの有機溶剤14aおよび14bを分解することにより発生した分解有機ガスやさらにはハロゲンガスなどが2次汚染物質として含まれる場合がある。これら分解有機ガスなども、水蒸気と同様に、オゾンの分解を促進する。そこで、本発明の実施の形態6によれば、これらの分解有機ガスやハロゲンガスなどの2次汚染物質を活性炭16に吸着させることにより、これらの2次汚染物質を除去できる。これにより、オゾンの分解を抑制し、清浄度の高いオゾンガス6gを得ることができる。

【0080】また、実施の形態1～5に示したように、酸性の超純水を用いる場合にも、ガス中の不純物除去にこの実施の形態6のような活性炭を用いても、同様に清浄度の高いオゾンガスをえることが可能である。

【0081】なお、以上に示した本発明の実施の形態1～6では、オゾンガスから金属系不純物を除去する場合

を示しているが、オゾンガス以外のいかなるガスから金属系不純物を除去する場合にも、本発明は適用可能である。

【0082】また、上記の本発明の実施の形態1～6では、液体を保持する容器としてインビンジャを用いたが、これらの液体を保持できればインビンジャに限ることなくいかなる形状の部材を用いてもよい。

【0083】また、この実施の形態5および6では、オゾンガスにおける2次汚染物質の除去にコールドトラップや活性炭16を用いたが、2次汚染物質の種類に対応して、これらの2次汚染物質の除去に有効な他の方法を用いても、同様の効果が得られる。

【0084】今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0085】

【発明の効果】以上のように、請求項1～12に記載の発明によれば、金属系不純物を含む気体を酸性水溶液もしくは有機溶剤中に気泡として放出させることができるので、気体からこれらの金属系不純物を簡単に除去することができ、清浄度の高い気体を得ることができる。

【0086】また、請求項13～16に記載の発明によれば、気体発生部で発生させた気体を、酸性水溶液中に気泡として放出させることにより、この気体に含まれる*

* 金属系不純物を容易に除去することができ、その結果、清浄度の高い気体を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1によるオゾンガス発生装置の模式図である。

【図2】 本発明の実施の形態2によるオゾンガス発生装置の不純物除去部を示した模式図である。

【図3】 本発明の実施の形態3によるオゾンガス発生装置の模式図である。

10 【図4】 本発明の実施の形態4によるオゾンガス発生装置の模式図である。

【図5】 本発明の実施の形態5によるオゾンガス発生装置の模式図である。

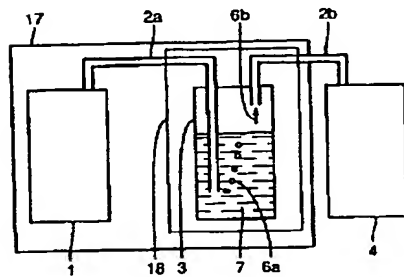
【図6】 図5に示した本発明の実施の形態5によるオゾンガス発生装置のコールドトラップ部の構成例を示した模式図である。

【図7】 本発明の実施の形態6によるオゾンガス発生装置の模式図である。

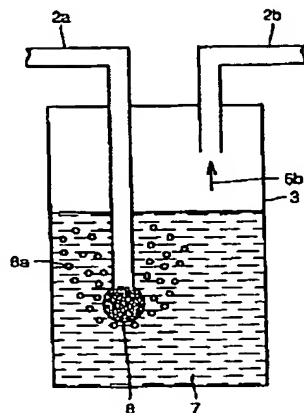
【符号の説明】

1 オゾン発生部、2a～2d 配管、3, 3a～3c インビンジャ、4 半導体装置の製造装置、6, 6a～6g オゾンガス、7 酸性の超純水、8, 8a, 8b 架体、9 超純水、10 冷却装置、11 容器、12 ドライアイス、13 水滴、14a, 14b 有機溶剤、15 カラム、16 活性炭、17 オゾンガス発生装置、18 不純物除去部。

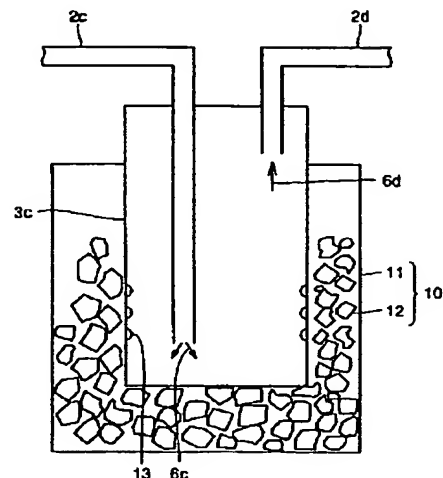
【図1】



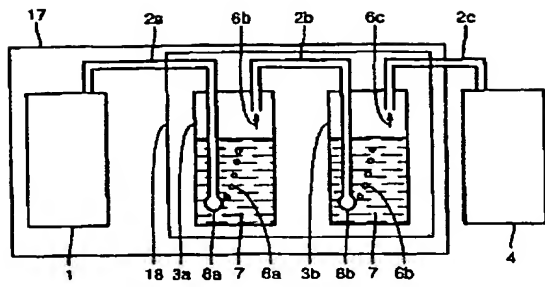
【図2】



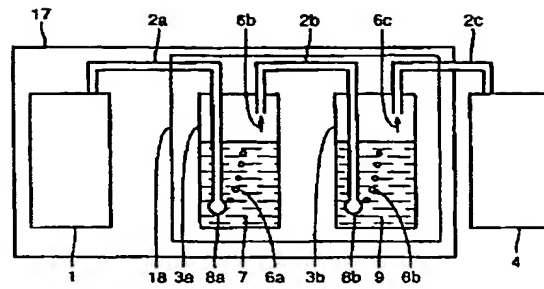
【図6】



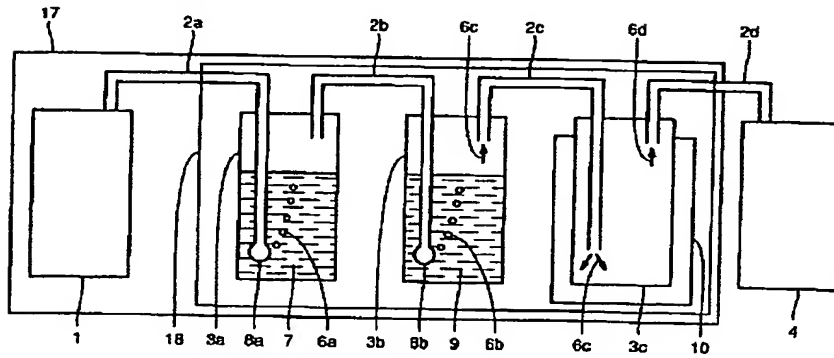
【図3】



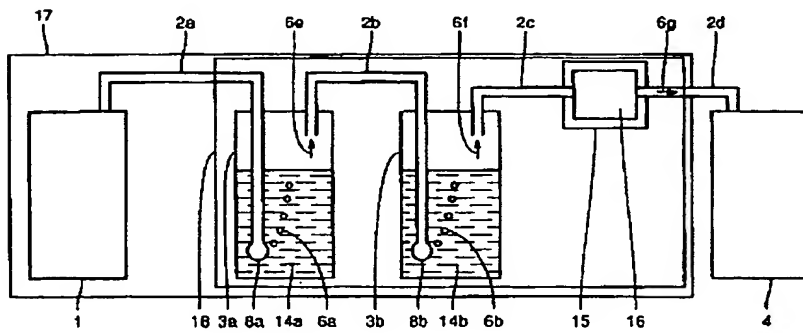
【図4】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 宮本 誠
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72)発明者 中川 光夫
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内